

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295064

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/028				
7/033				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
		7352-4M		3 6 1 L
		審査請求	未請求	請求項の数3 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-105905

(22)出願日 平成5年(1993)4月9日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 今井 玄児

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 岩沢 直純

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72)発明者 山岡 亜夫

千葉県船橋市本中山3丁目22番7号

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外2名)

(54)【発明の名称】 感光性組成物及びパターンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 高解像度で、微細画像パターン形成能に優れたポジ型フォトリソ、印刷材料等に有用な感光性組成物及びそれを用いたパターンの製造方法を提供する。

【構成】 A) カルボキシル基を必須成分として含有する重合体、B) 一分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物、及びC) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物を必須成分として含むことを特徴とする感光性組成物及びそれを用いたパターンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) カルボキシル基を含有する重合体、  
B) 一分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基  
を含有する化合物、及びC) 活性エネルギー線照射により  
酸を発生する化合物を必須成分として含むことを特徴  
とする感光性組成物。

【請求項2】 カルボキシル基を含有する重合体A) が  
芳香族環を有することを特徴とする請求項1記載の感光  
性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性組成物を基  
板に塗布する工程、該基板を加熱する工程、活性エネ  
ルギー線を選択的に照射する工程、照射後に基板を加熱す  
る工程、塩基性現像液で現像する工程を順次行うことを  
特徴とするパターンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感光性組成物及びそれ  
を用いた電子デバイスの回路形成、印刷用材料等に有用な  
パターンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、電子デバイス等の回路パターンの  
形成にはポジ型フォトリソが広く使用されている。  
これらの用途に使用されるポジ型レジスト組成物として  
は、多くの場合、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と感光  
剤としてキノンジアジド化合物を組み合わせたものが使  
用されている。

【0003】この組成物は紫外線の照射によりキノンジ  
アジド基が光分解シケテンを経由してインデンカルボン  
酸を形成する反応を利用している。

【0004】しかし、このキノンジアジド化合物を使用  
したレジストは、非常に細密なパターンを形成する必要  
がある場合、解像度が不足することがある。解像力を高  
める方法としては、CEL（コントラスト エンハンス  
ド レーヤー）の適用が行われているが、CELを適用  
すると感光性が低下し、露光に長時間を要し、作業効率  
が低下し好ましくない。

【0005】また、現像の原理は露光部と未露光部に生  
じる溶解度の差を利用しているため、現像条件が微妙で  
あり、良好な再現性を得るためには厳密な現像条件の制  
御が必要であり、未露光部も現像液に対して完全には不  
溶性で無いために、現像過程で未露光のレジスト膜も一  
部溶解ないしは膨潤し、形成されたパターンのエッチ  
ング液に対する耐性が低下したり、形成されるパターンの  
精度が低下しやすい等の欠点がある。

【0006】一方、紫外線、電子線などの照射によりパ  
ターン潜像部に酸を発生し、この酸を触媒としてポリマ  
ーに脱離反応を連鎖的に生じさせることにより照射部  
と、未照射部との現像液に対する溶解性を変化させてパ  
ターンを形成させる材料及びそれを用いたパターン形成  
方法が米国特許第3779778号明細書、特開昭59

-45439号公報、特開昭63-250642号公報  
等に提案されている。

【0007】これらの組成物において光量子収率はキノ  
ンジアジドを感光剤としたものに比して高く、感光性は  
向上するが、現像の原理はキノンジアジドを使用したも  
のと同様であり、前記と同様の問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記  
した如き従来のポジ型感光性組成物の欠点を解決した、  
新規な原理に基づくポジ型フォトリソ、印刷材料用  
等として特に有用な感光性組成物、及びそれを用いたパ  
ターンの製造法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型感  
光性組成物をもつ前述の如き欠点を克服する方法につい  
て鋭意研究した結果、今回、カルボキシル基を含む重合  
体、多ビニルエーテル化合物、及び活性エネルギー線照  
射により分解して酸を発生する化合物からなる組成物  
は、それから形成された塗膜を加熱すると、カルボキシ  
ル基とビニルエーテル基との付加反応により架橋して、  
溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性となり、さらに活  
性エネルギー線を照射し且つ照射後加熱すると、発生し  
た酸の触媒作用で架橋構造が切断されて照射部分が溶剤  
やアルカリ水溶液に対して再び可溶性になるという全く  
新規なメカニズムで機能する感光性組成物となることを  
見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして、本発明は、A) カルボキシル基  
を含有する重合体、B) 一分子中に2個以上のビニルエ  
ーテル基を含む化合物、及びC) 活性エネルギー線照射  
により酸を発生する化合物を必須成分として含む感光性  
組成物、及びそれを用いたパターンの製造方法を提供す  
るものである。

【0011】本発明の組成物によれば、未露光部分は架  
橋構造を取ることで現像に用いられる溶剤やアルカリ  
水溶液に対して完全に不溶化され、現像時に未露光部  
の溶解や膨潤が全く生じないために上述した従来のポジ  
型レジストにみられるような問題点を生ずることがない。

【0012】また、本発明の組成物は、キノンジアジド  
を感光剤とするレジストのように吸光係数の高い官能基  
を多量に使用する必要がないので、活性エネルギー線に  
対する透明性を高くすることができ、また、照射部に発  
生した酸は加熱時に触媒として作用し、架橋構造を連鎖  
的に切断するためにポジ型に作用する感光性組成物とし  
ての感度を高くすることができる。

【0013】さらに、本発明の組成物により形成される  
パターンは、コントラストが極めて大きく、従って微細  
パターン用のレジストとして非常に有用である。

【0014】以下、本発明についてさらに詳細に説明す  
る。

【0015】A) カルボキシル基を含有する重合体  
本重合体A)は、一分子中に少なくとも1つのカルボキシル基を含む皮膜形成性の重合体であり、例えば、カルボキシル基を含有する重合体不飽和単量体の単独重合体、該カルボキシル基含有単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、分子鎖中又は分子末端にカルボキシル基を有するポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系などの樹脂等が挙げられる。

【0016】上記カルボキシル基を含有する重合性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等が挙げられ、また、これらカルボキシル基含有単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル等の(メタ)アクリル酸のC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルエステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸のC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられ、これら単量体はそれぞれ単独で用いてもよく又は2種以上組合わせて使用することができる。殊に、該他の単量体としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル置換されたスチレン（例えばp-tert-ブチルスチレン）などのビニル芳香族化合物を使用することが、形成される画像パターンの精度、耐エッチング性等の点で好適である。

【0017】カルボキシル基含有重合体A)は、一般に、約3000~約100000、特に約5000~約30000の範囲内の数平均分子量を有していることが好ましく、また、カルボキシル基の含有量は、重合体1kgあたり一般に0.5~10当量、特に0.5~5当量の範囲内にあることが望ましい。カルボキシル基の含有量が0.5当量/kgより少ないと、活性光線照射前の加熱により形成される膜の架橋度が十分でなく、また、アルカリ性現像液に対する露光部の溶解性が低く現像性が低下する傾向があり、他方、10当量/kgを越えると、組成物の貯蔵安定性が低下する傾向がある。

【0018】また、重合体A)は、そのガラス転移温度(Tg)が0℃以上、特に5~70℃の範囲内にあることが好適である。Tgが0℃未満であると、塗膜が粘着

性を示し、ゴミやホコリなどがつきやすくなり、取り扱い難くなる傾向がある。

【0019】B) 一分子中に2個以上のビニルエーテル基を含む化合物

本化合物B)は、一分子中に、式  $-R-O-CH=CH_2$  [ここで、Rはエチレン、プロピレン、ブチレンなどの炭素数1~6のアルキレン基を表わす] で示されるビニルエーテル基を少なくとも2個、好ましくは2~4個含有する低分子量又は高分子量の化合物であり、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂などのポリフェノール化合物や、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類とクロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン化アルキルビニルエーテルとの縮合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキルビニルエーテルとの反応物等が挙げられる。特に、上記ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキルビニルエーテルの縮合物及び芳香環をもつポリイソシアネート化合物とヒドロキシアルキルビニルエーテルとの反応物が、エッチング耐性、形成されるパターンの精度等の観点から好適である。

【0020】化合物B)は、常温で液状であるか又はその融点もしくは軟化点が150℃以下、特に130℃以下のものが、活性エネルギー線照射前の加熱時に、重合体A)中に移行しやすく、重合体A)のカルボキシル基と化合物B)のビニルエーテル基との付加反応が起りやすく好ましい。

【0021】C) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物

本化合物C)は、後述する活性エネルギー線の照射により分解して、前記重合体A)と化合物B)との間で形成される架橋構造を切断するのに十分な強度の酸を発生する化合物であり、例えば、下記式で示されるものが包含される。

【0022】

【化1】  $Ar_2I^+ \cdot X^-$  (I)

【式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表し、X<sup>-</sup>はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はAsF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表す】

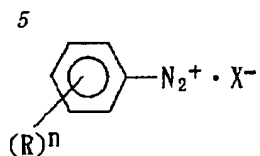
【0023】

【化2】  $Ar_3S^+ \cdot X^-$  (II)

【式中、Ar及びX<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する】

【0024】

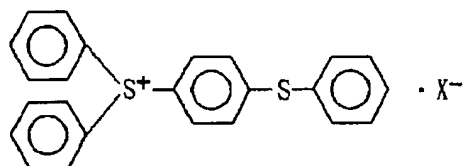
【化3】



6

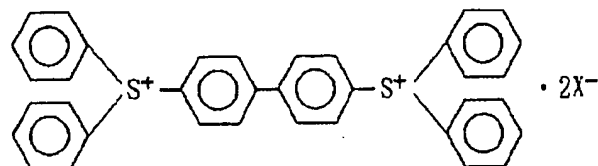
(III)

【0025】 [式中、Rは炭素数1～12のアルキル基  
又は炭素数1～12のアルコキシ基を表し、nは0～3  
を表し、X<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する] \* 【0026】  
【化4】



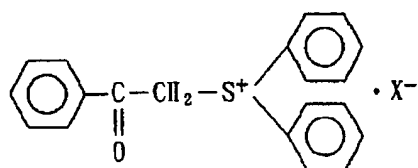
(IV)

【0027】 [式中、X<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する] ※ 【化5】  
【0028】 ※



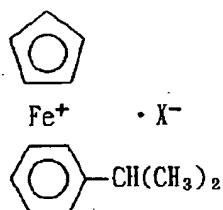
(V)

【0029】 [式中、X<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する] ★ 【化6】  
【0030】 ★



(VI)

【0031】 [式中、X<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する] 30 ☆ 【化7】  
【0032】 ☆



(VII)

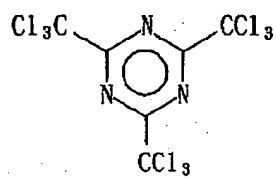
【0033】 [式中、X<sup>-</sup>は上記と同じ意味を有する] 【化8】  
【0034】

(5)

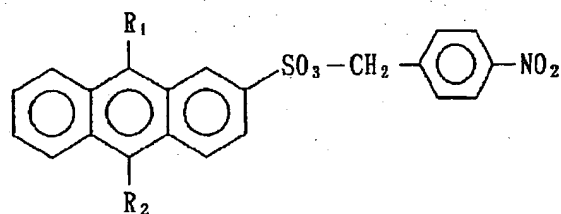
特開平6-295064

7

8



(VII)

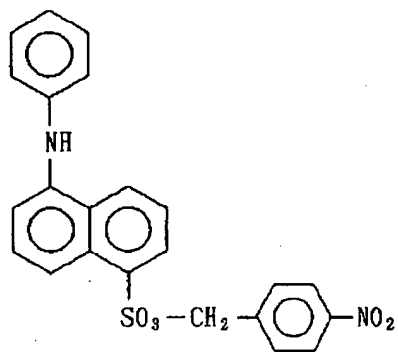


(IX)

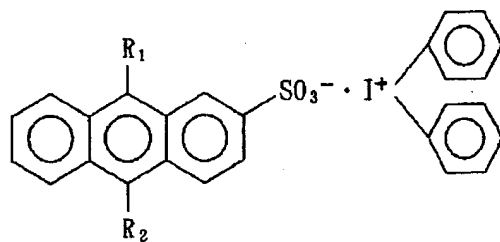
【0035】 式中、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立に炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す]

\* 【0036】  
【化9】

\*



(X)



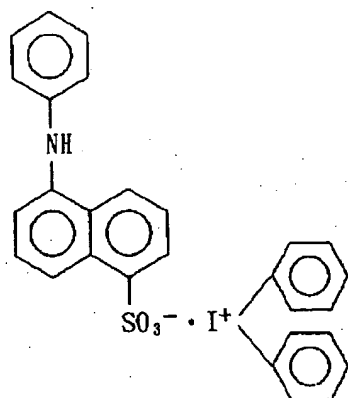
(XI)

【0037】 式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は上記と同じ意味を有する]

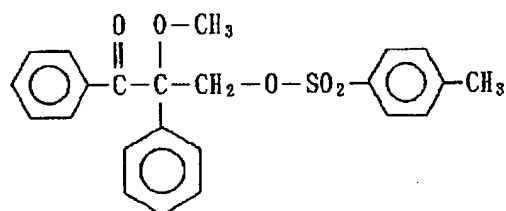
【0038】  
【化10】

9

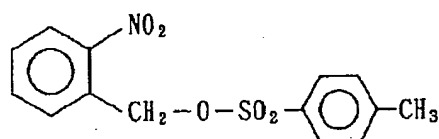
10



(XII)



(XIII)



(XIV)

#### 【0039】感光性組成物

本発明の感光性組成物は、以上に述べたカルボキシル基含有重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)及び酸発生化合物C)の3成分を必須成分として含有するものであり、その配合割合は、該組成物の用途等に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、ビニルエーテル基含有化合物B)は、カルボキシル基含有化合物A)100重量部に対して一般に5~150重量部、特に10~100重量部の範囲内で使用することが好しく、また、酸発生化合物C)は、カルボキシル基含有重合体A)とビニルエーテル基含有化合物B)の合計量100重量部に対して一般に0.1~40重量部、特に0.2~20重量部の範囲内で用いるのが適当である。

【0040】本発明の感光性組成物には必要に応じて増感色素を配合してもよく、使用しうる増感色素としては、例えば、フェノチアジン系、アントラセン系、コロン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、ピレン系、メロシアン系、ケトクマリン系等の色素が挙げられる。

【0041】これら増感色素の配合量は、重合体A)100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部の範囲内が適当である。

【0042】また、形成される膜に適当な可撓性、非粘

着性等を付与するために、本発明の組成物には、フタル酸エステル等の可塑剤、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を添加してもよい。それらの添加量は通常、重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物、B)及び酸発生化合物C)の合計量100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

【0043】さらに、本発明の組成物には必要に応じて、流動性調節剤、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。

【0044】本発明の感光性組成物は、以上に述べた各成分をそのまま又は必要に応じて溶剤中で混合することにより調製することができる。その際に使用しうる溶剤は組成物の各成分を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソフオロン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1~10の脂肪族アルコール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、又はそれらのジエーテルのメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール等のモノもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエス

テル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及び芳香族炭化水素類等を挙げることができる。これらの溶剤は必要に応じて単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

#### 【0045】パターン形成

本発明の感光性組成物を使用するパターンの形成は、以下に述べるようにして行なうことができる。

【0046】先ず、基板、例えば、PS版用アルミニウム板、銅箔をラミネートしたプリント回路用基板、半導体材料のシリコンウエハー等の基板上に、本発明の組成物を例えばスピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング、印刷法等のそれ自体既知のコーティング法で塗布する。そのときの塗布膜厚は厳密に制限されるものではなく、形成パターンの使用目的等に応じて変えることができるが、通常、乾燥膜厚で約0.5～約15ミクロンの範囲内で適当である。

【0047】該組成物が塗布された基板を、カルボキシル基含有重合体A)とビニルエーテル基含有化合物B)との間で架橋反応が実質的に起る温度及び時間条件下、例えば、約60～約150℃の温度で約1～約30分間加熱して、塗膜を架橋硬化させる。

【0048】次いで、基板上の硬化塗膜に対して、ポジ型フォトリソマスク、縮小投影露光機、直接描画機等を用いて活性エネルギー線を画像選択的に照射する。ここで使用する活性エネルギー線は、感光性組成物に配合されている酸発生化合物C)の種類等に依存して選択されるが、例えば、電子線、波長200～600nmの単色光線又はそれらの混合光線等が挙げられる。

【0049】活性エネルギー線が照射された基板は次いで、該照射により発生した酸の存在下で前記硬化塗膜の架橋構造の切断が生ずるような温度及び時間条件下、例えば、約60～約150℃の温度で約1～約30分間加熱し、照射部分の塗膜の架橋構造を実質的に切断する。

【0050】このように加熱-照射-加熱処理された基板を現像液で処理することにより、基板上にパターンを\*

#### 製造例1：カルボキシル基含有重合体A-1の合成

アクリル酸	216部
スチレン	500部
n-ブチルメタアクリレート	284部
アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)	50部

よりなる混合物を、80℃に加熱し攪拌されているメチルイソブチルケトン600部中に2時間を要して滴下した後、その温度に更に2時間保つた重合体A-1を得た。固形分約62.5%、カルボキシル基3モル/k

#### 製造例2：カルボキシル基含有重合体A-2の合成

アクリル酸	288部
スチレン	300部

\*形成することができる。現像液としては、カルボキシル基含有重合体A)を溶解する能力のある液体、例えば、水溶性有機塩基、例えばアルカノールアミン、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイドなどのヒドロキシアニモニウム塩類；無機アルカリ、例えば苛性ソーダ、炭酸ソーダ、メタ珪酸ソーダ等の水溶液を用いることができる。

【0051】これらの塩基性物質は単独で又は2種類以上混合して用いてもよい。それらの物質の濃度は通常0.05～10重量%の範囲内であることが好ましい。また、必要に応じて本発明の感光性組成物の製造の際に使用可能な溶剤として述べた溶剤を該現像液と混合可能な範囲内の濃度で添加してもよい。

【0052】現像は現像液に基板を浸漬したり、現像液を基板に吹き付けるなどのそれ自体既知の方法により行うことができる。パターン形成後必要に応じて基板を水洗し及び/又は加熱乾燥することができる。

【0053】さらに、基板がエッチング可能な場合には露出している基板部分を適当なエッチング剤で除去し、更に必要なら残存する被膜を適切な剥離剤で除去することによりレリーフ画像を得ることができる。

【0054】このようにして形成されるパターンは、非常に細密なパターンであり、コントラストも優れているため、微細画像を要求される印刷版、レリーフ、ディスプレイ等や、プリント回路板の製造に有利に使用することができる。

【0055】特に本発明の感光性組成物は、レジスト膜の未露光部が架橋構造をとるため、従来のポジ型フォトリソに比べて、未露光部が現像液やエッチング液に対する耐性に優れ、形成されるパターンの精度が優れており、そのため、微細パターンのプリント回路板、LSI等の半導体精密加工、金属微細加工等の分野において広範な応用が期待される。

#### 【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、「部」及び「%」は重量基準である。

#### 【0057】

g、芳香族環含有量34.6重量部/100重量部重合体。

#### 【0058】

13

14

n-ブチルアクリレート	255部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	157部
t-ブチルパーオキシベンゾエート	100部

よりなる混合物を、110℃に加熱し攪拌されている2-ブトキシエタノール1000部中に2時間を要して滴下した後、その温度に更に2時間保つて重合体A-2を\*

\*得た。固形分約50%、カルボキシル基4モル/kg、芳香族環含有量20.7重量部/100重量部重合体。

【0059】

製造例3：カルボキシル基含有重合体A-3の合成

アクリル酸	72部
スチレン	650部
エチルアクリレート	100部
n-ブチルアクリレート	178部
AIBN	75部

よりなる混合物を製造例1と全く同様にして重合して、重合体A-3を得た。固形分約62.5%、カルボキシル基含有量1モル/kg、芳香族環含有量45重量部/100重量部重合体。

【0060】製造例4：ビニルエーテル化合物B-1の合成

ビスフェノールA 45.6g、2-クロロエチルビニルエーテル80ml及びトルエン100mlを250mlのフラスコに入れ、窒素置換後20gの水酸化ナトリウムを投入し、80℃30分加熱した。その後4.56gのテトラブチルアンモニウムブロマイドを20mlの2-クロロエチルビニルエーテルに溶解した溶液を投入し、95℃で5時間加熱反応させた。反応物を3回脱イオン水で洗浄した後、油層を分離した。油層を蒸留して未反応2-クロロエチルビニルエーテル及びトルエンを除去してビニルエーテル化合物B-1を得た。この化合物は一分子中にビニルエーテル基を2個含んでいた。

【0061】製造例5：ビニルエーテル化合物B-2の合成

o-クレゾール1490部、30%フオルマリン1145部、脱イオン水130部及び稀酸6.5部をフラスコに入れ60分加熱還流させた。次いで15%塩酸を13.5部を加え40分加熱還流させた。次いで400部※

共重合体A-1 (固形分62.5%)	160部
ビニルエーテル化合物B-1	70部
光酸発生剤C-1 注1)	10部

の混合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して20重量%の溶液とした。

【0064】シリコンウエハー上に乾燥膜厚で1μmになるようにスピンドターで塗装した後90℃で10分間乾燥した。

【0065】この基板に波長356nmの紫外光を照射量を段階的に変化させて照射し90℃で20分加熱した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いて現像した。

【0066】紫外線照射量に対する現像後の膜の残存率曲線から求めたγ値(注2)は10.9と、コントラストが極めて高い値を示し、未露光部分の膜の減少、膨潤

※の約15℃の脱イオン水を加え、内容物を約75℃に保ち樹脂を沈殿させた。次いで35%水酸化ナトリウム溶液を加え中和後水層を除去し、更に、400部の脱イオン水を加え75℃で樹脂を洗浄した後水層を除去、更に同様な洗浄操作を2度繰り返した後、減圧下に約120℃で乾燥してノボラックフェノール樹脂を得た。分子量約600であつた。

【0062】ビスフェノールA 45.6部の代わりに当該樹脂を15部を使用する以外は製造例4と全く同様の方法でビニルエーテル化合物B-2を得た。この化合物は一分子中にビニルエーテル基約3.5個を含んでいた。

【0063】製造例6：ビニルエーテル化合物B-3の合成

トリメチロールプロパン1モルとトリレンジイソシアネート3モルとを反応させたポリイソシアネートの75%エチレングリコールジメチルエーテル溶液875部と2-ヒドロキシエチルビニルエーテル264部とをジブチル錫ジアセテート1部の存在下に35℃で3時間反応してビニルエーテル化合物B-3を得た。この化合物は一分子中にビニルエーテル基を3個含んでいた。固形分約81%。

実施例1

160部
70部
10部

は全く見られなかつた。

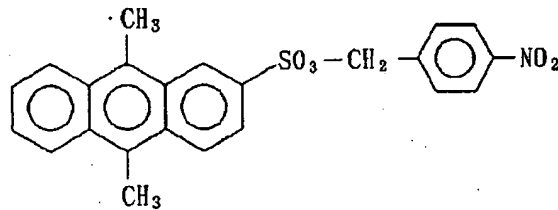
【0067】同様にシリコンウエハー上に1μmの膜を形成し、パターンマスクを用いて365nmの紫外光線を露光量8mj/cm<sup>2</sup>で照射した後、上記したのと全く同様に処理してライン/スペース=1/1μmの画像を形成した。画像パターンの断面形状をウエハー表面と画像パターン壁面とのなす角度で評価した。角度は89度であり極めて優れたパターン形状であつた。画像形成最低露光量は6mj/cm<sup>2</sup>であつた。

【0068】注1) 光酸発生剤C-1：下記式のものをを用いた。

【0069】



【化11】



【0070】注2)  $\gamma$  値: コントラストを表す指標であり、値が大きいほどコントラストは高い。測定は「フ

\*101~103頁、(1989)工業調査会」記載の方法によつた。

【0071】実施例2

共重合体A-2 (固形分50%)

200部

ビニルエーテル化合物B-2

20部

光酸発生剤C-2 注3)

7.5部

増感色素1 注4)

1部

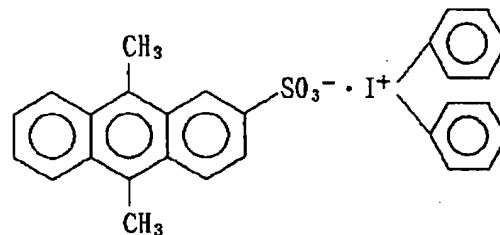
の混合物を実施例1と同様にして溶解し、シリコンウエハー上に乾燥膜厚3 $\mu$ mになるようにスピンコートで塗装し、50℃で10分間乾燥した。

※【0075】

【化12】

【0072】この基板を488nmの可視光線を用いる以外は実施例1と全く同様にして、 $\gamma$  値を求めた。 $\gamma$  値は10.1と、コントラストが極めて高い値を示し、未

20



露光部分の膜の減少、膨潤は全く認められなかった。【0073】次いで照射光線として488nmの可視光を用い、露光量を3mJ/cm<sup>2</sup>とする以外は実施例1と全く同様にして画像パターンの形状を評価した。角度は87度であり極めて優れたパターン形状であつた。画像形成最低露光量は2mJ/cm<sup>2</sup>であつた。

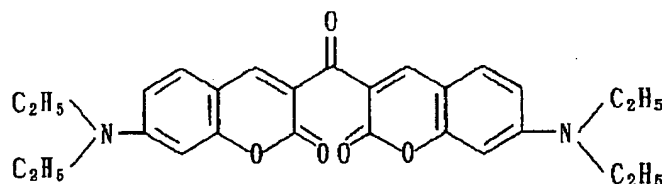
【0076】注4) 増感色素1: 下記式のものを用いた。

【0077】

【化13】

【0074】注3) 光酸発生剤C-2: 下記式のものを用いた。

※



【0078】実施例3

共重合体A-3 (固形分62.5%)

160部

ビニルエーテル化合物B-3

15部

光酸発生剤C-3 注5)

5部

の混合物を実施例1と同様にして溶解し、ポリイミドフィルムに18 $\mu$ mの銅箔をラミネートした基板にロールコーターで乾燥膜厚5 $\mu$ mとなるように塗装し、110℃で10分間乾燥した。

40

【0079】この基板を実施例1と全く同様にして $\gamma$  値を求めた。 $\gamma$  値は9.7と極めて高かつた。

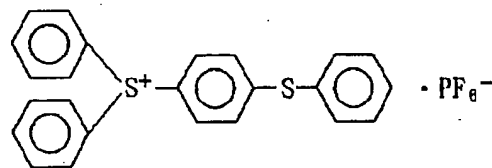
【0080】次いで同様にして作成した基板の上にライン/スペース=50/50 $\mu$ mフォトマスクを介して超高压水銀灯で365nmでモニタした光量で12mJ/cm<sup>2</sup>露光後130℃で15分加熱した。次いで3%炭酸ソーダ水溶液で現像を行つた後、塩化銅を用いて露出した銅をエッチングし、次いで3%苛性ソーダ水溶液で基

板上の被膜を除去することにより優れたエッチングパターンが基板上に形成された。

【0081】注5) 光酸発生剤C-3: 下記式のものを用いた。

【0082】

【化14】



【0083】比較例1

カルボキシル基含有重合体1

アクリル酸

288部

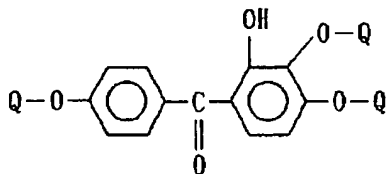
スチレン

300部

n-ブチルアクリレート 300部  
2-ヒドロキシエチルアクリレート 112部  
t-ブチルパーオキシベンゾエート 100部  
よりなる混合物を、110度に加熱し攪拌されている2-ブトキシエタノール1000部に2時間を要して滴下した後、その温度に更に2時間保つて重合体1を得た。固形分約50%、カルボキシル基4モル/kg、芳香族環含有量20.7重量部/100重量部重合体。

【0084】

重合体1 (固形分50%) 200部 10  
感光剤1 注6) 30部  
をジエチレングリコールジメチルエーテルで20%溶液としてシリコンウエハー上に乾燥膜厚1.3μmとなるようスピンコーターで塗装し、120℃で20分乾燥した後、実施例1と同様にして特性曲線を得た。γ値は\*



【0089】比較例2

重合体2

オークレゾール1490部30%フオルマリン1145部、脱イオン水130部及び蔘酸6.5部をフラスコに入れ60分加熱還流させた。次いで15%塩酸を13.5部を加え40分加熱還流させた。次いで400部の約15℃の脱イオン水を加え、内容物を約75℃に保ち樹脂を沈殿させた。次いで35%水酸化ナトリウム溶液を加え中和後水層を除去し、更に400部の脱イオン水を加え75℃で樹脂を洗浄した後水層を除去し、更に同様な洗浄操作を2度繰り返した後、減圧下に約120℃で乾燥してノボラックフェノール樹脂(重合体2)を得た。分子量約600であつた。

\*2.1であり、未露光部は露光部が完全に溶解した時点で約30%溶解した。

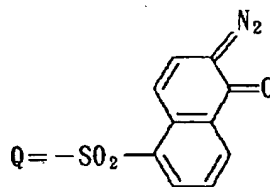
【0085】現像液を0.5%炭酸ソーダ水溶液に変更して同様にγ値を測定した。γ値は3.3であり、未露光部は露光部が完全に溶解した時点で約3%溶解した。

【0086】露光量を80mj/cm<sup>2</sup>とし、現像液に0.5%炭酸ソーダ水溶液を使用する以外は実施例1と全く同様にして基板上にパターンを形成し、その断面を観察した。基板とパターンのなす角度は79度であつた。本例では露光量60mj/cm<sup>2</sup>以下では画像を形成できなかった。

【0087】注6) 感光剤1:下記式のものをを用いた。

【0088】

【化15】



【0090】重合体2 100部

感光剤1 20部

を比較例1と同様にして溶解しシリコンウエハー上に1.3μmの被膜を形成した。実施例1と全く同様にしてγ値を測定した。

【0091】γ値は4.6で、露光部が完全に溶解した時点で未露光部が約15%溶解した。次いで、露光量を80mj/cm<sup>2</sup>とする以外は実施例1と全く同様にしてパターンを形成し、その断面を観察した。基板とパターンのなす角度は82度であつた。本例では55mj/cm<sup>2</sup>以下ではパターンを形成することができなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G03F 7/26

H01L 21/027

H05K 3/00

識別記号

庁内整理番号

7124-2H

F 6921-4E

F I

技術表示箇所

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A) The polymer containing a carboxyl group, the compound which contains at least two or more vinyl ether radicals in B monad, and the photosensitive constituent characterized by including the compound which generates an acid by C activity energy-line exposure as an indispensable component.

[Claim 2] The photosensitive constituent according to claim 1 characterized by the polymer A containing a carboxyl group having an aromatic series ring.

[Claim 3] The manufacture approach of the pattern characterized by performing the process which applies a photosensitive constituent according to claim 1 or 2 to a substrate, the process which heats this substrate, the process which irradiates an activity energy line alternatively, the process which heats a substrate after an exposure, and the process developed with a basic developer one by one.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a useful pattern at circuit formation of the electron device which used a photosensitive constituent and it, the charge of printing material, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The positive type photoresist is widely used for formation of circuit patterns, such as current and an electron device. In many cases, as a positive-resist constituent used for these applications, what combined the quinone diazide compound as alkali fusibility novolak resin and a sensitization agent is used.

[0003] This constituent uses the reaction which a quinone diazide radical photodissociates by the exposure of ultraviolet rays, and forms an indene carboxylic acid via a ketene.

[0004] However, when a very minute pattern needs to be formed, resolution may be insufficient for the resist which used this quinone diazide compound. As an approach of heightening resolution, although application of CEL (contrast en HANSUDO layer) is performed, if CEL is applied, photosensitivity will fall, exposure takes long duration, and working efficiency falls and is not desirable.

[0005] Moreover, since the principle of development uses the difference of the solubility produced in the exposure section and an unexposed part, In order development conditions are delicate, for strict development conditions to need to be controlled in order to acquire good repeatability, and for there to be also no unexposed part completely to a developer at insolubility Dissolve or swell, and the resistance over the etching reagent of the formed pattern falls, or a part of resist film unexposed in a development process also has the fault of the precision of the pattern formed tending to fall.

[0006] The pattern formation approach using the ingredient and it in which change the solubility over the developer of the exposure section and the non-irradiated section, and a pattern is made to form is proposed by a U.S. Pat. No. 3779778 specification, JP,59-45439,A, JP,63-250642,A, etc. by generating an acid in the pattern latent-image section by the exposure of ultraviolet rays, an electron ray, etc., and on the other hand, making a polymer produce an elimination reaction continuously by making this acid into a catalyst.

[0007] Although photon yield is high as compared with what made quinone diazide the sensitization agent in these constituents and photosensitivity improves, the principle of development is the same as that of what used quinone diazide, and has the same trouble as the above.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacturing method of the pattern which used an especially useful photosensitive constituent and it for the new principle as a \*\*\*\*\* positive type photoresist, an object for printing ingredients, etc. which solved the fault of the above-mentioned positive type photosensitivity constituent of the \*\*\*\* former.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The result wholeheartedly studied about the approach this invention persons conquer the fault like the above-mentioned which a positive type photosensitivity constituent has, The constituent which consists of the polymer containing a carboxyl group, a multi-vinyl ether compound, and a compound that decomposes by activity energy-line exposure and generates an acid this time And if the formed paint film is heated, a bridge will be constructed by the addition reaction of a carboxyl group and a vinyl ether radical. If it becomes insolubility to a solvent or an alkali water solution, and an activity energy line is irradiated and carries out exposure afterbaking further It is \*\*\*\*\* for completing a header and this invention for becoming the photosensitive constituent which functions by the completely new mechanism that the structure of cross linkage is cut by the catalysis of the generated acid, and an

exposure part becomes fusibility again to a solvent or an alkali water solution.

[0010] In this way, this invention offers the manufacture approach of the polymer containing A carboxyl group, the compound which contains two or more vinyl ether radicals in B monad, the photosensitive constituent which contains the compound which generates an acid by C activity energy-line exposure as an indispensable component, and the pattern using it.

[0011] According to the constituent of this invention, a trouble which is seen by the conventional positive resist mentioned above since a part for an unexposed part was completely insolubilized to the solvent and alkali water solution which are used for development by taking the structure of cross linkage and the dissolution or swelling of an unexposed part did not arise at all at the time of development is not produced.

[0012] Moreover, since a functional group with a high absorbancy index does not need to be used for the constituent of this invention so much like the resist which makes quinone diazide a sensitization agent, the acid which could make transparency over an activity energy line high, and was generated in the exposure section acts as a catalyst at the time of heating, and in order to cut the structure of cross linkage continuously, it can make high sensibility as a photosensitive constituent which acts on a positive type.

[0013] Furthermore, the pattern formed with the constituent of this invention has very useful contrast as a very large therefore resist for detailed patterns.

[0014] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0015] A) Resin, such as a polyester system which the polymer book polymer A containing a carboxyl group is a film-forming polymer which contains at least one carboxyl group in a monad, for example, has a carboxyl group at the inside of the homopolymer of the polymer partial saturation monomer containing a carboxyl group, the copolymer of this carboxyl group content monomer and other copolymerizable monomers, and a chain or the molecule end, a polyurethane system, and a polyamide system, etc. is mentioned.

[0016] As a polymerization nature partial saturation monomer containing the above-mentioned carboxyl group An acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, etc. are mentioned. For example, as these carboxyl group content monomer and other copolymerizable monomers For example, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, Butyl acrylate, acrylic-acid (meta) hexyl, acrylic-acid (meta) octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) C1 - C12 alkyl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid DESHIRU; (meta) Acrylic-acid hydroxyethyl, (Meta) 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic-acid (meta) 3-hydroxypropyl, (Meta) C2 - C6 hydroxyalkyl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid hydroxy butyl; Styrene, (Meta) Vinyl aromatic compounds, such as alpha methyl styrene and p-tert-butyl styrene; Vinyl acetate, (Meta) Acrylonitrile, acrylamide (meta), vinyl pyrrolidone, etc. are mentioned, these monomers may be used independently, respectively, or two or more sorts can be used, combining. It is suitable to use vinyl aromatic compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, and styrene (for example, p-tert-butyl styrene) by which C1-C6 alkylation was carried out, as a monomer of especially these others in respect of the precision of the image pattern formed, etching-proof nature, etc.

[0017] Generally, as for especially the carboxyl group content polymer A, it is desirable about 3000 - abbreviation 100000, and to have the number average molecular weight of about 5000 - about 30000 within the limits, and it is [ especially the content of a carboxyl group ] desirable for there to be 0.5-10Eq within the limits of 0.5-5Eq generally per 1kg of polymers. When the degree of cross linking of the film which will be formed by heating before an activity beam-of-light exposure if there are few contents of a carboxyl group in 0.5Eq /than kg is not enough, and there is an inclination for development nature to fall low and the solubility of the exposure section to an alkaline developer exceeds kg in another side and 10Eq /, there is an inclination for the storage stability of a constituent to fall.

[0018] Moreover, it is suitable for especially the polymer A that 0 degrees C or more of the glass transition temperature (Tg) are in within the limits which is 5-70 degrees C. A paint film shows adhesiveness that Tg is 0-degree-C end, and there is an inclination dust, dust, etc. become easy to attach and it is hard coming to deal with.

[0019] B) The compound book compound B which contains two or more vinyl ether radicals in a monad the inside of a monad -- formula  $-R-O-CH=CH_2[-$  here -- R -- ethylene -- The vinyl ether radical shown by] showing the alkylene group of the carbon numbers 1-6 of a propylene, a butylene, etc. At least two pieces, It is the compound of the low molecular weight contained 2-4 pieces preferably or the amount of macromolecules. For example, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S Polyphenol compounds, such as phenol resin, and ethylene glycol, Propylene glycol, trimethylol propane, trimethylolethane, A condensate with polyols, such as pentaerythritol, and alkyl halide vinyl ether, such as chloro ethyl vinyl ether; Tolylene diisocyanate, The reactant of the poly isocyanate compounds, such as xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, and isophorone diisocyanate, and hydroxyalkyl vinyl ether like hydroxyethyl vinyl ether etc. is mentioned. The reactant of the poly isocyanate compound and hydroxyalkyl vinyl ether which have the above-mentioned polyphenol compound, the condensate of alkyl halide vinyl ether, and a ring

especially is suitable from viewpoints, such as precision of etching resistance and the pattern formed.

[0020] Compound B is liquefied in ordinary temperature, or desirable. [ occur / 150 degrees C or less especially of things 130 degrees C or less tend to shift / the melting point or softening temperature / into Polymer A at the time of heating before an activity energy-line exposure, and / the addition reaction of the carboxyl group of Polymer A and the vinyl ether radical of Compound B / tend / and ]

[0021] C) The exposure of the activity energy line mentioned later decomposes the compound book compound C which generates an acid by activity energy-line exposure, it is the compound which generates the acid of sufficient reinforcement to cut the structure of cross linkage formed between said Polymers A and Compounds B, for example, what is shown by the following formula is included.

[0022]

[Formula 1]  $\text{Ar}_2\text{I}^+$  and  $\text{X}^-$  (I)

[Ar expresses an aryl group, for example, a phenyl group, among a formula, and  $\text{X}^-$  expresses  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ , or  $\text{AsF}_6^-$ .]

[0023]

[Formula 2]  $\text{Ar}_3\text{S}^+$  and  $\text{X}^-$  (II)

[Ar and  $\text{X}^-$  has the same semantics as the above among a formula.]

[0024]

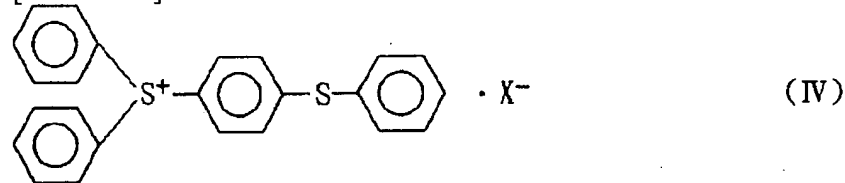
[Formula 3]



[0025] [R expresses the alkyl group of carbon numbers 1-12, or the alkoxy group of carbon numbers 1-12 among a formula, n expresses 0-3, and  $\text{X}^-$  has the same semantics as the above.]

[0026]

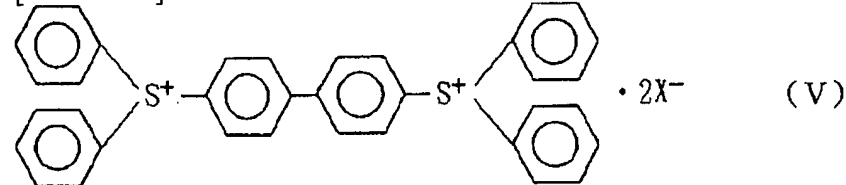
[Formula 4]



[0027] [ $\text{X}^-$  has the same semantics as the above among a formula.]

[0028]

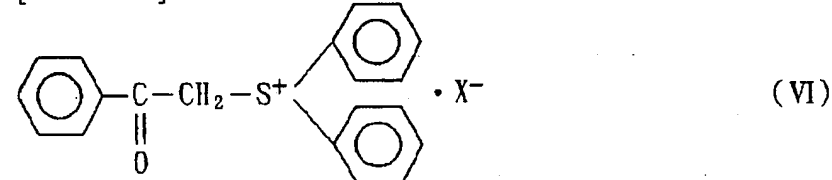
[Formula 5]



[0029] [ $\text{X}^-$  has the same semantics as the above among a formula.]

[0030]

[Formula 6]



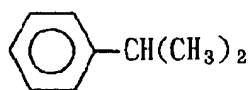
[0031] [ $\text{X}^-$  has the same semantics as the above among a formula.]

[0032]

[Formula 7]



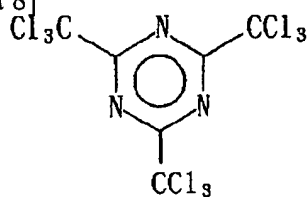
(VII)



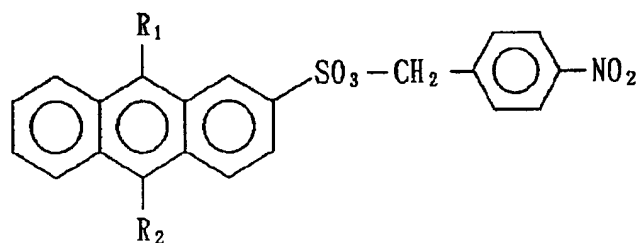
[0033] [X- has the same semantics as the above among a formula.]

[0034]

[Formula 8]



(VIII)

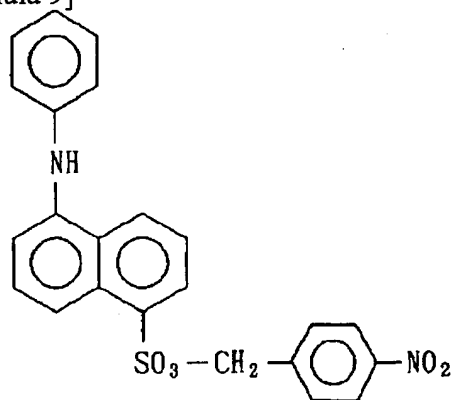


(IX)

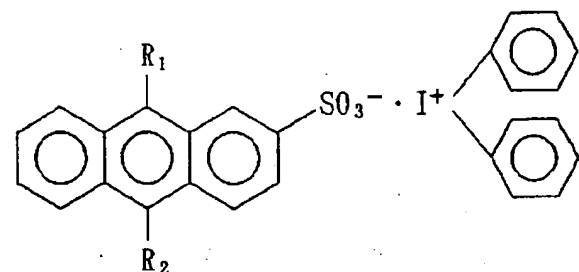
[0035] [R1 and R2 express the alkyl group of carbon numbers 1-12, or the alkoxy group of carbon numbers 1-12 independently among a formula, respectively.]

[0036]

[Formula 9]



(X)

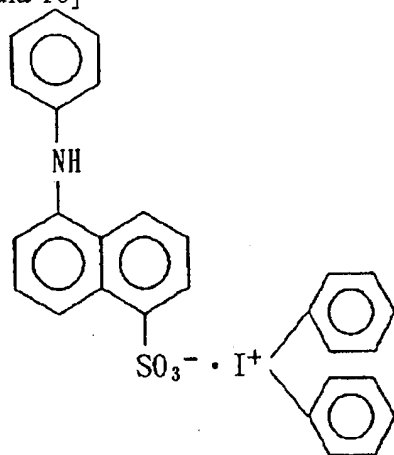


(XI)

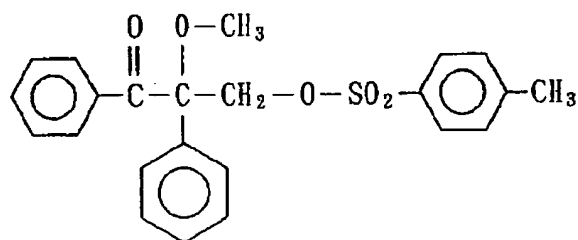
[0037] [R1 and R2 have the same semantics as the above among a formula.]

[0038]

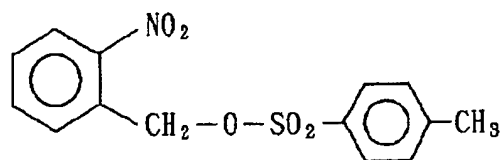
[Formula 10]



(XII)



(XIII)



(XIV)

[0039] The carboxyl group content polymer A which described the photosensitive constituent of photosensitive constituent this invention above what contains three components of the vinyl ether radical content compound B and the acid generating compound C as an indispensable component -- it is -- the blending ratio of coal -- the application of this constituent etc. -- responding -- the large range -- cotton intermediary \*\*\*\*\*, although things are made The vinyl ether radical content compound B receives the carboxyl group content compound A 100 weight section. Generally The 5 - 150 weight section, Using it within the limits of the 10 - 100 weight section especially \*\*\*\*\* and the acid generating compound C Generally it is appropriate 0.1 - 40 weight section and to use within the limits of 0.2 - 20 weight section especially to the total quantity 100 weight section of the carboxyl group content polymer A and the vinyl ether radical content compound B.

[0040] Sensitizing dye may be blended with the photosensitive constituent of this invention if needed, and coloring matter, such as a phenothiazin system, an anthracene system, a coronene system, a benzanthracene system, a perylene system, a pyrene system, a merocyanine system, and a keto coumarin system, is mentioned to it as sensitizing dye which can be used, for example.

[0041] the loadings of these sensitizing dye -- the polymer A 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 10 weight section - within the limits of 0.3 - 5 weight section is preferably suitable.

[0042] Moreover, in order to give the suitable flexibility for the film formed, non-adhesiveness, etc., to the constituent of this invention, plasticizers, such as phthalic ester, polyester resin, acrylic resin, etc. may be added. As for those additions, it is usually desirable that they are below 50 weight sections to Polymer A, a vinyl ether radical content compound, B, and the total quantity 100 weight section of the acid generating compound C.

[0043] Furthermore, to the constituent of this invention, coloring agents, such as a fluid modifier, a color, and a pigment, etc. may be added if needed.

[0044] The photosensitive constituent of this invention can prepare each component described above remaining as it is or by mixing in a solvent if needed. If the solvent which can be used in that case can dissolve each component of a constituent, there will be especially no limit. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone,



Ketones, such as a cyclohexanone and isophorone; Methyl acetate, ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate; The aromatic series radical content alcohols; ethylene glycol of the carbon numbers 1-10, such as a methanol, ethanol, and propanol, such as fatty alcohol; benzyl alcohol, Propylene glycol or the methanol of those diethers, ethanol, Glycol ether, such as ester of monochrome, such as a butanol, a hexanol, an octanol, benzyl alcohol, and a phenol, a diether, or the mono-ether concerned; Dioxane, cyclic ether [, such as a tetrahydrofuran, ]; -- ethylene carbonate, propylene carbonate, etc. are annular -- carbonate; aliphatic series and aromatic hydrocarbon can be mentioned. If needed, these solvents can mix independent or two kinds or more, and can be used.

[0045] As formation of the pattern which uses the photosensitive constituent of formation this invention of a pattern is described below, it can be performed.

[0046] First, the constituent of this invention is applied with coating methods of itself known, such as for example, spin coating, spray coating, roll coating, curtain flow coating, and print processes, on substrates, such as a silicon wafer of a substrate, for example, the aluminum plate for PS plates, the substrate for printed circuits which laminated copper foil, and a semiconductor material. Although the spreading thickness at that time is not restricted strictly and can be changed according to the purpose of using a formation pattern etc., it is usually suitable at desiccation thickness within the limits of about 0.5 - 15 microns of abbreviation.

[0047] The substrate with which this constituent was applied is heated for abbreviation 1- about 30 minutes under the temperature from which crosslinking reaction occurs substantially between the carboxyl group content polymer A and the vinyl ether radical content compound B, and a time amount condition (for example, the temperature of about 60 - 150 degrees C of abbreviation), and bridge formation hardening of the paint film is carried out.

[0048] Subsequently, an activity energy line is irradiated to the hardening paint film on a substrate at an image selection target using a positive photomask, a reduced-projection-exposure machine, a direct writing machine, etc. Although the activity energy line which can be used here is chosen depending on the class of acid generating compound C blended with the sightseeing nature constituent etc., an electron ray, monoxheomatic rays with a wavelength of 200-600nm, or those mixed beams of light are mentioned, for example.

[0049] The substrate with which the activity energy line was irradiated is heated for abbreviation 1- about 30 minutes under temperature which cutting of the structure of cross linkage of said hardening paint film subsequently produces under existence of the acid generated by this exposure, and a time amount condition (for example, the temperature which is about 60 - 150 degrees C of abbreviation), and cuts substantially the structure of cross linkage of the paint film of an exposure part.

[0050] Thus, by processing with a developer the substrate heated, irradiated - heat-treated, a pattern can be formed on a substrate. Hydroxy ammonium salt, such as the liquid which has as a developer the capacity to dissolve the carboxyl group content polymer A, for example, a water-soluble organic base, for example, alkanolamine, and a tetraethylammonium high DOROKI side; water solutions, such as inorganic alkali, for example, caustic alkali of sodium, sodium carbonate, and meta-silicate of soda, can be used.

[0051] These alkalis are independent, or two or more kinds may be mixed and they may be used. As for the concentration of those matter, it is desirable that it is usually 0.05 to 10% of the weight of within the limits. Moreover, you may add by the concentration within the limits which mixes [ this developer and ] the solvent described as an usable solvent if needed on the occasion of manufacture of the photosensitive constituent of this invention.

[0052] Development can be immersed in a developer in a substrate, or can be performed by the approaches of itself known, such as spraying a developer on a substrate. A substrate can be rinsed if needed after pattern formation, and/or stoving can be carried out.

[0053] Furthermore, when a substrate can be etched, the exposed substrate part can be removed by the suitable etching agent, and a relief image can be obtained by removing the coat which remains if still more nearly required by the suitable remover.

[0054] Thus, the pattern formed is a very minute pattern, and since contrast is also excellent, it can be used in favor of the printing version of which a detailed image is required, relief, a display, etc. and manufacture of a printed circuit board.

[0055] The precision of the pattern with which especially the photosensitive constituent of this invention excels [ unexposed part ] in the resistance over a developer or an etching reagent, and is formed compared with the conventional positive type photoresist in order that the unexposed part of the resist film may take the structure of cross linkage is excellent, therefore extensive application is expected in fields, such as semi-conductor precision processing of the printed circuit board of a detailed pattern, LSI, etc., and metal micro processing.

[0056]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely. In addition, the "section" and "%" are

weight criteria.

[0057]

The example 1 of manufacture: Composition of the carboxyl group content polymer A-1 Acrylic acid The 216 sections Styrene The 500 sections n-butyl methacrylate The 284 sections Azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitril) After 2 hours was required and dropped into the methyl-isobutyl-ketone 600 section which heats the mixture which consists of the 50 sections at 80 degrees C, and is agitated, \*\*\*\*\* A-1 maintained at the temperature for further 2 hours was obtained. About 62.5% of solid content, a three mols [ /kg ] carboxyl group, the aromatic series ring content 34.6 weight section / 100 weight sections polymer.

[0058]

The example 2 of manufacture: Composition of the carboxyl group content polymer A-2 Acrylic acid The 288 sections Styrene The 300 sections n-butyl acrylate The 255 sections 2-hydroxyethyl acrylate The 157 sections T-butyl peroxybenzoate After 2 hours was required and dropped into the 2-butoxyethanol 1000 section which heats the mixture which consists of the 100 sections at 110 degrees C, and is agitated, the \*\*\*\*\* polymer A-2 was obtained to the temperature for further 2 hours. About 50% of solid content, a four mols [ /kg ] carboxyl group, the aromatic series ring content 20.7 weight section / 100 weight sections polymer.

[0059]

The example 3 of manufacture: Composition of the carboxyl group content polymer A-3 Acrylic acid The 72 sections Styrene The 650 sections Ethyl acrylate The 100 sections n-butyl acrylate The 178 sections azobisisobutyronitril The polymerization of the mixture which consists of the 75 sections was carried out completely like the example 1 of manufacture, and the polymer A-3 was obtained. The aromatic series ring content 45 weight section / [ the solid content of about 62.5%, the carboxyl group content of one mol/kg, and ] 100 weight sections polymer.

[0060] The example 4 of manufacture: 45.6g [ of synthetic bisphenol A ] and 2-chloro ethyl-vinyl-ether 80ml and toluene 100ml of the vinyl ether compound B-1 were put into the 250ml flask, the 20g sodium hydroxide was supplied after the nitrogen purge, and 80 degrees C was heated for 30 minutes. The solution which dissolved the 4.56g tetrabutylammonium salt's picture in 20ml 2-chloro ethyl vinyl ether after that was thrown in, and the pyrogenetic reaction was carried out at 95 degrees C for 5 hours. The oil reservoir was separated after washing a reactant by deionized water 3 times. The oil reservoir was distilled, unreacted 2-chloro ethyl vinyl ether and toluene were removed, and the vinyl ether compound B-1 was obtained. This compound contained two vinyl ether radicals in the monad.

[0061] The example 5 of manufacture: The synthetic o-cresol 1490 section of the vinyl ether compound B-2, the 30% formalin 1145 section, the deionized water 130 section, and the oxalic acid 6.5 section were put into the flask, and heating reflux was carried out for 60 minutes. Subsequently, the 13.5 sections were added and the heating reflux of the 15% hydrochloric acid was carried out for 40 minutes. Subsequently, about 15-degree C deionized water of the 400 sections was added, contents were kept at about 75 degrees C, and resin was settled. Subsequently, the sodium-hydroxide solution was added 35%, the water layer after neutralization was removed, further, after adding the deionized water of the 400 sections and washing resin at 75 degrees C, the water layer was dried at about 120 degrees C under reduced pressure, after repeating removal and the still more nearly same washing actuation twice, and novolak phenol resin was obtained. It is molecular weight 600 [ about ] and is \*\*\*\*\*.

[0062] The vinyl ether compound B-2 was obtained by the completely same approach as the example 4 of manufacture except using the 15 sections for the resin concerned instead of the bisphenol A 45.6 section. This compound contained 3.5 vinyl ether machine abbreviation in the monad.

[0063] The example 6 of manufacture: In response to [ for 3 hours ] the bottom of existence of the dibutyl tin diacetate 1 section, the vinyl ether compound B-3 was obtained for one mol of synthetic trimethylol propane of the vinyl ether compound B-3, the 75% ethylene glycol wood ether solution 875 section of the poly isocyanate to which three mols of tolylene diisocyanate were made to react, and the 2-hydroxyethyl vinyl ether 264 section at 35 degrees C. This compound contained three vinyl ether radicals in the monad. About 81% of solid content. Example 1 Copolymer A-1 (62.5% of solid content) The 160 sections Vinyl ether compound B-1 The 70 sections Photo-oxide generating agent C-1 Note 1 The mixture of the ten sections was dissolved in diethylene-glycol wood ether, and it considered as 20% of the weight of the solution.

[0064] After painting by spin KOTA so that it may be set to 1 micrometer by desiccation thickness on a silicon wafer, it dried for 10 minutes at 90 degrees C.

[0065] After ultraviolet radiation's with a wavelength of 356nm having changed the dose gradually at this substrate, irradiating and heating at 90 degrees C for 20 minutes, negatives were developed using 2.38% of tetramethylammonium hydronalium oxide water solution.

[0066] Contrast indicates a very high value to be 10.9, reduction of the film for an unexposed part and swelling are

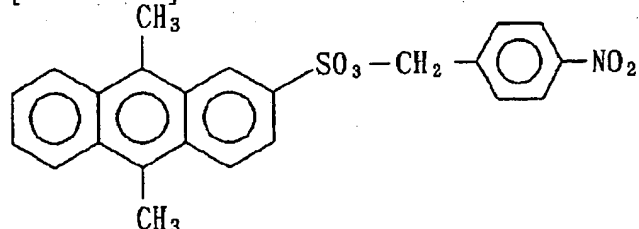
completely seen, and the gamma value (notes 2) calculated from the survival rate curve of the film after the development to the amount of UV irradiation is inside \*\*\*\*.

[0067] After forming the 1-micrometer film on the silicon wafer similarly and irradiating a 365nm ultraviolet radiation line by light exposure 8 mj/cm<sup>2</sup> using a pattern mask, it processed completely the same with having described above, and Rhine / tooth-space = 1 / 1-micrometer image was formed. The include angle of a wafer front face and an image pattern wall surface to make estimated the cross-section configuration of an image pattern. An include angle is the pattern configuration where are 89 degrees and it excelled extremely, and is \*\*\*\*\*. The image formation minimum light exposure is 6 mj/cm<sup>2</sup>, and is \*\*\*\*\*.

[0068] notes 1) Photo-oxide generating agent C-1 : the thing of the following type was used.

[0069]

[Formula 11]



[0070] notes 2) Gamma value : it is an index showing contrast, and contrast is so high that a value is large. measurement -- an approach the volume on photopolymer gathering for friendly discussion, a photopolymer handbook, 101-103 pages, and given in "Kogyo Chosakai Publishing (1989)" -- 4s \*\*.

[0071] Example 2 Copolymer A-2 (50% of solid content) The 200 sections Vinyl ether compound B-2 The 20 sections Photo-oxide generating agent C-2 Notes 3 The 7.5 sections Sensitizing dye 1 Note 4 The mixture of the one section was dissolved like the example 1, it painted by the spin coater so that it might become 3 micrometers of desiccation thickness on a silicon wafer, and it dried for 10 minutes at 50 degrees C.

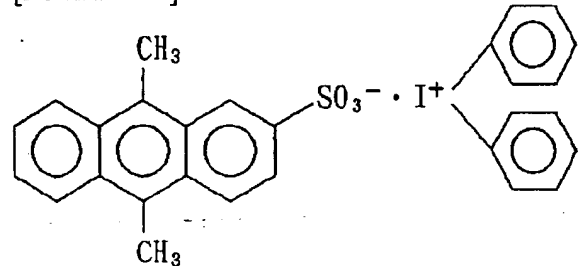
[0072] The gamma value was calculated completely like the example 1 except using a 488nm visible ray for this substrate. A gamma value indicates a value with very high contrast to be 10.1, reduction of the film for an unexposed part and swelling are completely accepted, and it is inside \*\*\*\*.

[0073] Subsequently, the configuration of an image pattern was evaluated completely like the example 1 except making light exposure into 3 mj/cm<sup>2</sup>, using the 488nm light as an exposure beam of light. An include angle is the pattern configuration where are 87 degrees and it excelled extremely, and is \*\*\*\*\*. The image formation minimum light exposure is 2 mj/cm<sup>2</sup>, and is \*\*\*\*\*.

[0074] notes 3) Photo-oxide generating agent C-2 : the thing of the following type was used.

[0075]

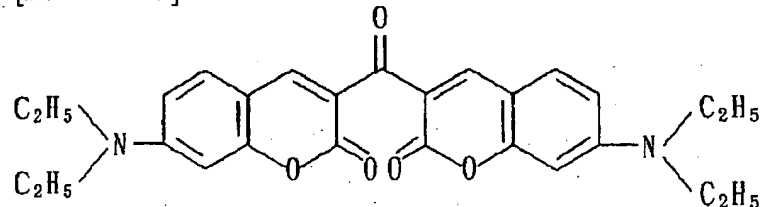
[Formula 12]



[0076] notes 4) Sensitizing dye 1 : the thing of the following type was used.

[0077]

[Formula 13]



[0078] Example 3 copolymer A-3 (62.5% of solid content) 160 section vinyl ether compound B-3 15 section photo-

oxide generating agent C-3 Note 5 The mixture of the five sections was dissolved like the example 1, it painted so that it might become the substrate which laminated 18-micrometer copper foil in the polyimide film with 5 micrometers of desiccation thickness by the roll coater, and it dried for 10 minutes at 110 degrees C.

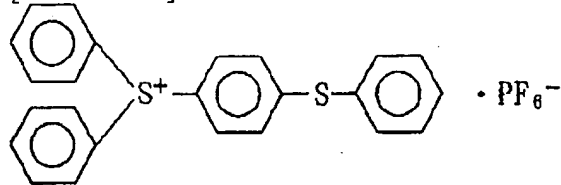
[0079] The gamma value was calculated for this substrate completely like the example 1. A gamma value is [ 9.7 and ] quantity and \*\* very much.

[0080] Subsequently, it heated at 130 degrees C after 12 mj/cm<sup>2</sup> exposure for 15 minutes with the quantity of light which carried out the monitor by 365nm with the ultrahigh pressure mercury lamp through Rhine / tooth-space =50/50-micrometer photo mask on the substrate created similarly. Subsequently, the copper which exposed development after \*\*\*\*\* using the copper chloride in the sodium carbonate water solution 3% was etched, and the etching pattern which was excellent by subsequently removing the coat on a substrate in a caustic-alkali-of-sodium water solution 3% was formed on the substrate.

[0081] notes 5) Photo-oxide generating agent C-3 : the thing of the following type was used.

[0082]

[Formula 14]



[0083] Example of comparison 1 carboxyl-group content polymer 1 acrylic acid 288 section styrene 300 section n-butyl acrylate 300 section 2-hydroxyethyl acrylate 112 section t-butyl peroxybenzoate After 2 hours was required and dropped into the 2-butoxyethanol 1000 section which heats the mixture which consists of the 100 sections at 110 degrees, and is agitated, the \*\*\*\*\* polymer 1 was obtained to the temperature for further 2 hours. About 50% of solid content, a four mols [ /kg ] carboxyl group, the aromatic series ring content 20.7 weight section / 100 weight sections polymer.

[0084]

Polymer 1 (50% of solid content) 200 section sensitization agent 1 Note 6 The 30 sections were painted by the spin coater so that it might become 1.3 micrometers of desiccation thickness on a silicon wafer as a solution 20% by diethylene-glycol wood ether, and after drying at 120 degrees C for 20 minutes, the characteristic curve was acquired like the example 1. The gamma value was 2.1, and the unexposed part was dissolved about 30%, when the exposure section dissolved completely.

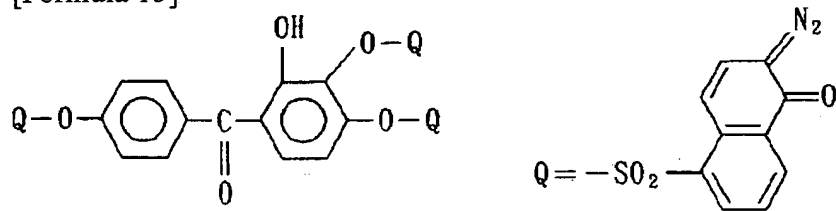
[0085] The developer was changed into the sodium carbonate water solution 0.5%, and the gamma value was measured similarly. The gamma value was 3.3, and the unexposed part was dissolved about 3%, when the exposure section dissolved completely.

[0086] Light exposure was made into 80 mj/cm<sup>2</sup>, except using a sodium carbonate water solution for a developer 0.5%, the pattern was formed on the substrate completely like the example 1, and the cross section was observed. The include angle which a substrate and a pattern make is 79 degrees, and is \*\*\*\*\* . By this example, an image can be formed by two or less light exposure 60 mj/cm, and it is inside \*\*\*\*.

[0087] notes 6) Sensitization agent 1 : the thing of the following formula was used.

[0088]

[Formula 15]



[0089] The 30% formalin 1145 of example duplex coalesce of comparison 2o-cresol 1490 sections section, the deionized water 130 section, and the oxalic acid 6.5 section were put into the flask, and heating reflux was carried out for 60 minutes. Subsequently, the 13.5 sections were added and the heating reflux of the 15% hydrochloric acid was carried out for 40 minutes. Subsequently, about 15-degree C deionized water of the 400 sections was added, contents were kept at about 75 degrees C, and resin was settled. Subsequently, after having added the sodium-hydroxide

solution 35%, having removed the water layer after neutralization, adding the deionized water of the further 400 sections and washing resin at 75 degrees C, the water layer was removed, after repeating the still more nearly same washing actuation twice, under reduced pressure, it dried at about 120 degrees C, and novolak phenol resin (polymer 2) was obtained. It is molecular weight 600 [ about ] and is \*\*\*\*\*.

[0090] Polymer 2 100 section sensitization agent 1 The 20 sections were dissolved like the example 1 of a comparison, and the 1.3-micrometer coat was formed on the silicon wafer. The gamma value was measured completely like the example 1.

[0091] The gamma value was 4.6, and when the exposure section dissolved completely, the unexposed part dissolved it about 15%. Subsequently, except making light exposure into 80 mj/cm<sup>2</sup>, the pattern was formed completely like the example 1 and the cross section was observed. The include angle which a substrate and a pattern make is 82 degrees, and is \*\*\*\*\*. By this example, a pattern can be formed by two or less 55 mj/cm, and it is inside \*\*\*\*.

---

[Translation done.]

**CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL" (37 CFR 1.10)**

Applicant(s): Yu SUI et al.

Docket No.

2004US301

Serial No.

10/808,884

Filing Date

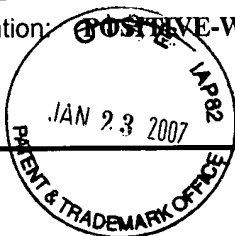
March 25, 2004

Examiner

DUDA, Kathleen

Group Art Unit

1756

Invention: ~~POSTIVE~~ POSITIVE-WORKING PHOTOIMAGEABLE BOTTOM ANTIREFLECTIVE COATING

I hereby certify that this Machine Language English Translation from JPO of JP 6-295064 A - 11 Pages  
(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under  
37 CFR 1.10 in an envelope addressed to: The Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C.

20231-0001 on January 23, 2007  
(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

  
(Signature of Person Mailing Correspondence)EV 689560274 US

("Express Mail" Mailing Label Number)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.